

Die Konstitution der Silicatanionen im kristallinen $2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$. II

Von J. GÖTZ, D. HOEBBEL und W. WIEKER

Prag (ČSSR), Laboratorium für Silikatforschung der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften und der Chemischen Hochschule

Berlin-Adlershof, Zentralinstitut für Anorganische Chemie der Akademie der Wissenschaften der DDR

Inhaltsübersicht. Die Konstitution der Silicatanionen in den kristallinen Modifikationen $\text{T-Pb}_2\text{SiO}_4$, $\text{M}_2\text{-Pb}_2\text{SiO}_4$ und $\text{H-Pb}_2\text{SiO}_4$ wurde untersucht. Es ergab sich, daß $\text{T-Pb}_2\text{SiO}_4$ vorwiegend Silicatanionen des Typs $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ neben $[\text{Si}_3\text{O}_{10}]^{8-}$ und $[\text{SiO}_4]^{4-}$ enthält; $\text{H-Pb}_2\text{SiO}_4$ besteht aus Polysilicatanionen, und $\text{M}_2\text{-Pb}_2\text{SiO}_4$ bildet einen Übergang zwischen dem aus Cyclotetrasilicatanionen $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$ aufgebauten $\text{M}_1\text{-Pb}_2\text{SiO}_4$ und $\text{H-Pb}_2\text{SiO}_4$. Die Anionengruppen im T-, M_1 - und $\text{M}_2\text{-Pb}_2\text{SiO}_4$ sind thermisch instabil und bedingen die Modifikationsumwandlungen, wodurch sich bei geeigneter thermischer Behandlung durch die Polymerisation der Silicatanionen das stabile $\text{H-Pb}_2\text{SiO}_4$ mit Polysilicatanionen bildet.

The Constitution of Silicate Anions in Crystalline $2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$. II

Abstract. The structure of silicate anions in the crystalline modifications $\text{T-Pb}_2\text{SiO}_4$, $\text{M}_2\text{-Pb}_2\text{SiO}_4$, and $\text{H-Pb}_2\text{SiO}_4$ has been studied. $\text{T-Pb}_2\text{SiO}_4$ contains mainly anions of the type $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ and, additionally, the anions $[\text{Si}_3\text{O}_{10}]^{8-}$ and $[\text{SiO}_4]^{4-}$.

$\text{H-Pb}_2\text{SiO}_4$ is a polysilicate and $\text{M}_2\text{-Pb}_2\text{SiO}_4$ is an intermediate between $\text{M}_1\text{-Pb}_2\text{SiO}_4$, which contains tetrameric ring anions $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$ and $\text{H-Pb}_2\text{SiO}_4$. The anionic groups in T-, M_1 -, and $\text{M}_2\text{-Pb}_2\text{SiO}_4$ are thermally unstable and this is the reason for the metastability of these modifications, which change into the polysilicate $\text{H-Pb}_2\text{SiO}_4$ by polymerization of silicate anions.

Einleitung

Die im Teil I dieser Versuchsreihe durchgeführten Messungen [1] bestätigten, daß die Silicatanionen in der kristallinen Mitteltemperaturmodifikation $\text{M}_1\text{-Pb}_2\text{SiO}_4$ fast ausschließlich aus $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$ -Ringen bestehen. Um die Frage nach dem Entstehen und der thermischen Stabilität dieser Ringe beantworten zu können, war es notwendig, die Konstitution der Silicatanionen in den übrigen kristallinen Modifikationen des Bleisilicats $2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ zu ermitteln. Aus neueren Untersuchungen von BILLHARDT sowie SMART und GLASSER [2, 3] ergibt sich, daß es drei metastabile und eine stabile kristalline Modifikation der Zusammensetzung $2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ gibt. Metastabil sind die Tieftemperaturmodifikation $\text{T-Pb}_2\text{SiO}_4$ und zwei Mitteltemperaturmodifikationen $\text{M}_1\text{-Pb}_2\text{SiO}_4$ und $\text{M}_2\text{-Pb}_2\text{SiO}_4$; sie wandeln sich bei höheren Temperaturen irreversibel in die stabile Hochtempe-

raturmodifikation $\text{H}-\text{Pb}_2\text{SiO}_4$ um. Da $\text{M}_1-\text{Pb}_2\text{SiO}_4$ aus $\text{T}-\text{Pb}_2\text{SiO}_4$ entsteht und da sich aus $\text{M}_1-\text{Pb}_2\text{SiO}_4$ bei entsprechender thermischer Behandlung $\text{H}-\text{Pb}_2\text{SiO}_4$ bildet, müßte es möglich sein, durch Bestimmung der Silicatanionen in den kristallinen Phasen $\text{T}-\text{Pb}_2\text{SiO}_4$ und $\text{H}-\text{Pb}_2\text{SiO}_4$ die oben genannte Frage zu klären.

Versuchsdurchführung und Ergebnisse

Die jeweiligen kristallinen Modifikationen des Bleisilicats wurden durch Tempern eines Glases der Zusammensetzung $2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$, dessen Herstellung von GÖTZ, HOEBBEL und WIEKER [1] beschrieben wurde, dargestellt. Die Temperbedingungen wurden unter Berücksichtigung der Arbeiten von ARGYLE und HUMMEL [4] sowie BILLHARDT [2] gewählt, da die Ergebnisse von SMART und GLASSER [3] erst nach Abschluß unserer experimentellen Arbeit veröffentlicht wurden. Alle Temperprodukte wurden fein gemörsert und als Pulver mit einer maximalen Korngröße $< 40\text{ }\mu\text{m}$ den weiteren Untersuchungen zugeführt. Zur Charakterisierung der Modifikationen wurden Röntgenbeugungsaufnahmen angefertigt. Die Konstitution der Silicatanionen in den einzelnen Proben wurde mit Hilfe der Molybdatmethode [5] und der Papierchromatographie [6] ermittelt. Die aus den Röntgenbeugungsaufnahmen berechneten d -Werte sind zusammen mit den relativen Intensitäten der einzelnen Beugungslinien in Tab. 1 enthalten. Es zeigt sich, daß durch einstündiges Tempern bei 425°C ein kristallines Bleisilicat entsteht, das der von BILLHARDT [2] als $\text{T}-\text{Pb}_2\text{SiO}_4$ bezeichneten Phase entspricht. Durch einstündiges Tempern des feingepulverten Glases bei 620°C bildet sich eine kristalline Modifikation, welche in Anlehnung an BILLHARDT [2] als $\text{M}_2-\text{Pb}_2\text{SiO}_4$ bezeichnet wurde, obwohl in dieser Arbeit keine Röntgendaten für diese Modifikation veröffentlicht wurden. Die Phase $\text{H}-\text{Pb}_2\text{SiO}_4$ entstand durch 24ständiges Tempern des Glases bei 725°C , und ihr Beugungsdiagramm entspricht den von ARGYLE und HUMMEL [4] angegebenen Werten. Zur Vervollständigung wurden in Tab. 1 auch die d -Werte der in Teil I [1] untersuchten Mitteltemperaturmodifikation aufgenommen, welche dem $\text{M}_1-\text{Pb}_2\text{SiO}_4$ von BILLHARDT [2] entspricht.

Die papierchromatographische Untersuchung der Silicatanionenkonstitution der einzelnen Modifikationen führte zu den in Abb. 1 zusammengestellten Chromatogrammen. Alle Modifikationen lösen sich in $0,1\text{ n}$ Säuren vollständig auf.

Das $\text{T}-\text{Pb}_2\text{SiO}_4$ zeigt auf dem Chromatogramm im wesentlichen nur einen Fleck in Mono-, Di- bzw. Trisilicatposition. Durch Verwendung des Laufmittels L II sind die Monosilicatanionen neben den nicht voneinander getrennten Di-, Tri- und niedermolekularen kettenförmigen Silicatanionen nachzuweisen und quantitativ zu bestimmen. Das Chromatogramm des $\text{M}_1-\text{Pb}_2\text{SiO}_4$ zeigt hauptsächlich nur einen Fleck in Cyclotetrasilicatposition, während das Chromatogramm des $\text{M}_2-\text{Pb}_2\text{SiO}_4$ neben dem Cyclotetrasilicatsfleck auch das für kettenförmige Polysilicate $[\text{SiO}_3^{2-}]_x$ charakteristische Band aufweist. Auf dem Chromatogramm des $\text{H}-\text{Pb}_2\text{SiO}_4$ ist im wesentlichen nur das Band des kettenförmigen

Tabelle 1 d-Werte und relative Intensitäten der kristallinen Modifikationen des Systems $2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$

$\text{T} - \text{Pb}_2\text{SiO}_4$		$\text{M}_1 - \text{Pb}_2\text{SiO}_4$		$\text{M}_2 - \text{Pb}_2\text{SiO}_4$		$\text{H} - \text{Pb}_2\text{SiO}_4$	
$d_{\text{\AA}}$	I_{rel}	$d_{\text{\AA}}$	I_{rel}	$d_{\text{\AA}}$	I_{rel}	$d_{\text{\AA}}$	I_{rel}
8,58	10	9,56	45	9,53	50	9,54	30
6,30	20	6,04	40	8,75	10	6,03	20
5,88	20	3,73	30	6,01	45	4,79	5
5,31	25	3,53	15	3,74	30	4,11	5
4,96	20	3,22	100	3,54	20	3,76	5
4,32	15	3,13	100	3,21	90	3,51	10
3,92	15	3,04	55	3,13	100	3,21	100
3,44	45	2,992	35	3,03	50	3,15	25
3,32	30	2,809	30	2,995	35	3,04	30
3,21	60	2,783	35	2,779	45	2,979	5
3,16	45	2,766	30	2,583	45	2,807	10
3,09	20	2,581	70	2,393	25	2,776	30
3,02	100	2,384	30	2,324	10	2,724	5
2,958	40	2,236	25	2,234	20	2,673	5
2,911	40	2,147	20	2,176	10	2,587	20
2,873	40	2,015	30	2,148	15	2,554	5
2,836	20	1,931	10	2,015	25	2,581	2
2,765	10	1,903	40	1,915	30	2,419	10
2,672	15	1,873	10	1,873	10	2,398	10
2,605	15	1,804	40	1,803	20	2,324	3
2,424	10	1,770	20	1,649	25	2,239	5
2,152	10	1,721	5	1,616	25	2,142	5
2,075	15	1,640	20	1,607	20	2,119	3
2,042	15	1,614	40	1,576	15	2,060	10
1,856	20					2,015	20
1,805	15					1,916	10
						1,875	5
						1,811	15
						1,763	20
						1,716	10
						1,661	5
						1,604	25

Polysilicats neben einem intensitätsschwachen Fleck in Cyclotetrasilicatposition zu erkennen. Diese Ergebnisse der Papierchromatographie stehen in guter Übereinstimmung mit den parallel mit Hilfe der Molybdatmethode durchgeführten Untersuchungen.

Die quantitative papierchromatographische Untersuchung führte zu den in Tab. 2 wiedergegebenen Werten.

Tabelle 2 Ergebnisse der quantitativen Silicatanionenanalyse der Bleisilicat-Modifikationen des Systems $2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ (in % des Gesamt- SiO_2 -Gehalts)

Silicatanionen- typ	Modifikationen			
	T	M_1	M_2	H
Mono-	18	11	8	4
Di-, Tri-	63			
Cyclotetra-	10	89	57	16
Polysilicat	9 ^{a)}		35	50

^{a)} Die Anzahl der Kettenglieder x des Polysilicats in der T-Modifikation ist geringer als die der M_2 - bzw. H-Form ($\sim 4 < x < x_{\text{poly}}$)

Aus den Analysendaten ergibt sich, daß in der Phase T — Pb_2SiO_4 die Mehrzahl der SiO_4 -Tetraeder in $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ und wahrscheinlich auch $[\text{Si}_3\text{O}_{10}]^{8-}$ Anionen gebunden ist. Die Mitteltemperaturphase M_2 — Pb_2SiO_4 dagegen enthält vor allem

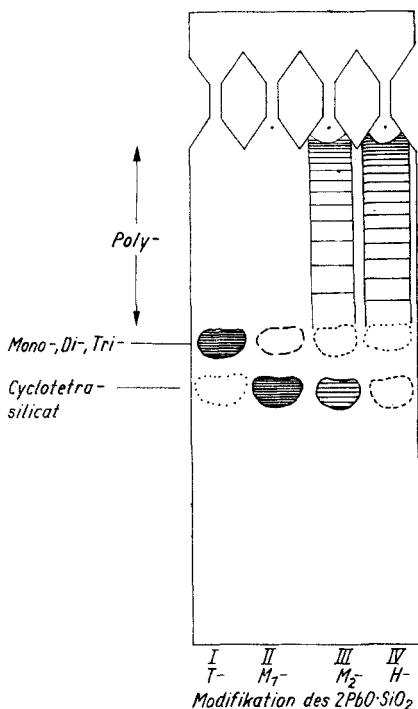


Abb. 1 LI-Papierchromatogramme der kristallinen Modifikationen des $2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$

Ringe $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$ neben einem beträchtlichen Anteil Polysilicaten. Aus der Tatsache, daß in der Phase M_1 — Pb_2SiO_4 fast alle Si-Atome in Form von $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$ -Ring vorliegen, folgt, daß die im M_2 — Pb_2SiO_4 auftretenden Polysilicate Polymerisationsprodukte sind, die durch thermische Umlagerung der ringförmigen Anionen $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$ entstanden sind.

Dafür spricht auch die Tatsache, daß in der Hochtemperaturmodifikation H — Pb_2SiO_4 80% des Gesamt- SiO_2 als Polysilicat und 16% als $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$ -Ring vorliegen. Die Untersuchungen zeigen somit, daß die ringförmigen Cyclotetrasilicatanionen unter den angewandten Bedingungen thermisch nicht stabil sind und sich bei höheren Temperaturen in Polysilicat-Ketten umwandeln. Dabei muß bemerkt werden, daß die nach ARGYLE und HUMMEL [4] gewählten Temperaturbedingungen nicht ausreichen, um alle $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$ -Ringe im H — Pb_2SiO_4 in Polysilicat umzuwandeln. Dieser Befund wurde nach Abschluß unserer experimentellen Arbeit in einer neuen Veröffentlichung von SMART und GLASSER [3] bestätigt, in der für die vollständige Umwandlung zu H — Pb_2SiO_4 intensivere Temperaturbedingungen empfohlen werden (96 Std. bei 740°C).

Berücksichtigt man die chemische Zusammensetzung des $\text{H}-\text{Pb}_2\text{SiO}_4$, so ist unter Annahme von Pb^{2+} -Kationen die Konstitution eines Polysilicats mit dem Anion $[\text{SiO}_3^{2-}]_x$ überraschend, zumal röntgenographisch in der H-Modifikation keine freien Bleioxide oder elementares Pb nachzuweisen sind, die den Bleiüberschuß in der Verbindung erklären würden. Ebenso wie bei dem beschriebenen Bleicyclotetrasilicat [1] scheint das Bleipolysilicat der H-Modifikation Bleikationen, möglicherweise des Typs $[\text{Pb}-\text{O}-\text{Pb}]^{2+}$, zu enthalten, so daß dann dem Polysilicat in Übereinstimmung mit seiner chemischen Zusammensetzung die Formel $\{[\text{Pb}_2\text{O}][\text{SiO}_3]\}_x$ zukommen würde.

Abb. 2 zeigt in graphischer Darstellung die Zusammenhänge zwischen den Modifikationen des $2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ und dem Silicatanionenaufbau. Der Vollständigkeit wegen wurden in diese Abbildung alle kristallinen Modifikationen einbezogen, also auch die Phase $\text{M}_1-\text{Pb}_2\text{SiO}_4$, welche Gegenstand der Untersuchung im Teil I dieser Arbeit war. Um die graphische Darstellung übersichtlicher zu gestalten, sind in Abb. 2 die niedermolekularen Anionen $[\text{SiO}_4]^{4-}$, $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ und $[\text{Si}_3\text{O}_{10}]^{8-}$ als Σ Mono-, Di-, Trisilicat zusammengefaßt.

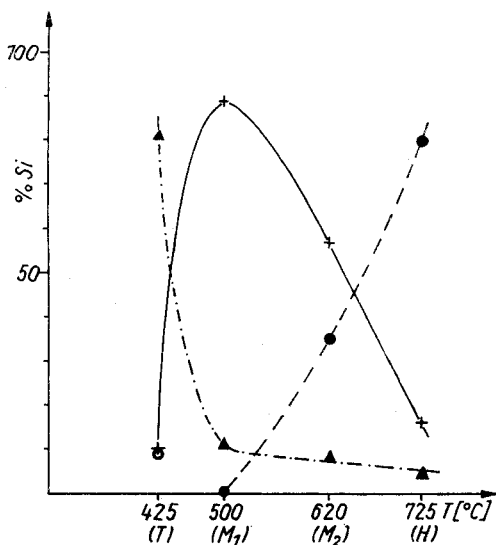


Abb. 2 Silicatanionenaufbau der kristallinen Modifikationen des $2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$
 (▲ = Σ Mono-, Di-, Tri-, + = Cyclotetra-, ● = Poly-, ○ = niedermolekulares Polysilicat)

Es ist zu erkennen, daß drei Modifikationen durch die Konstitution ihrer Silicatanionen eindeutig gekennzeichnet sind: Die Phase $\text{T}-\text{Pb}_2\text{SiO}_4$ durch die Mono-, Di- und Trisilicatanionen, die Phase $\text{M}_1-\text{Pb}_2\text{SiO}_4$ durch die Cyclotetrasilicatanionen $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$ und die Hochtemperaturmodifikation $\text{H}-\text{Pb}_2\text{SiO}_4$ durch kettenförmige Polysilicate. Die Modifikation $\text{M}_2-\text{Pb}_2\text{SiO}_4$ ist in dieser Beziehung weniger eindeutig charakterisiert und stellt ein Mittelglied zwischen $\text{M}_1-\text{Pb}_2\text{SiO}_4$ und $\text{H}-\text{Pb}_2\text{SiO}_4$ dar.

Aus Abb. 2 geht außerdem hervor, daß die ringförmigen $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$ -Anionen der M_1 -Modifikation sich vorwiegend aus den Mono-, Di- und Trisilicatanionen durch Cyclisierungsreaktion bilden. Dies wurde schon vor einiger Zeit durch eine andere Methode von GÖTZ, MASSON und CASTELLITZ [7] festgestellt und mit den vorliegenden Ergebnissen erneut bestätigt.

Die durchgeführten Untersuchungen geben auch eine Erklärung für das Auftreten der verschiedenen metastabilen Modifikationen im System $2 \text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$. Die metastabilen kristallinen Phasen $\text{T}-\text{Pb}_2\text{SiO}_4$ und M_1 - bzw. $\text{M}_2-\text{Pb}_2\text{SiO}_4$ bilden sich demnach als strukturelle Zwischenstufen beim Übergang vom glasigen Zustand zur stabilen Konstitution der Polysilicate, die nur durch Schmelzen zersetzt werden können.

Die gewonnenen Erkenntnisse werfen weitere Fragen z.B. nach der Bildung der ersten kristallinen Phase aus dem glasigen $2 \text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ und der Kinetik der Phasenumwandlung auf. Diese Probleme werden Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.

Experimentelles

Herstellung der kristallinen Modifikationen

$\text{T}-\text{Pb}_2\text{SiO}_4$ wurde durch Tempern des feingepulverten Glases (1 Stunde bei 425°C) hergestellt.

$\text{M}_2-\text{Pb}_2\text{SiO}_4$ entstand durch einstündiges Tempern des Glaspulvers bei 620°C .

$\text{H}-\text{Pb}_2\text{SiO}_4$ wurde durch 24stündiges Tempern des Glases bei 725°C erzeugt.

Die konkreten Bedingungen der Temperung, die Untersuchungsmethoden und Geräte sind in Teil I [1] dieser Arbeit ausführlich beschrieben.

Diese Arbeit entstand im Rahmen einer Zusammenarbeit zwischen dem Laboratorium für Silicatiforschung der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften und dem Zentralinstitut für Anorganische Chemie der Akademie der Wissenschaften der DDR.

Literatur

- [1] J. GÖTZ, D. HOEBBEL u. W. WIEKER, Z. anorg. allg. Chem. **416**, 163 (1975).
- [2] H. W. BILLHARDT, Glastechn. Ber. **42**, 498 (1969).
- [3] R. M. SMART u. F. P. GLASSER, J. Amer. Cer. Soc. **57**, 378 (1974).
- [4] J. F. ARGYLE u. F. A. HUMMEL, J. Amer. Cer. Soc. **43**, 452 (1960).
- [5] E. THILO, W. WIEKER u. H. STADE, Z. anorg. allg. Chem. **340**, 261 (1965).
- [6] W. WIEKER u. D. HOEBBEL, Z. anorg. allg. Chem. **366**, 139 (1969).
- [7] J. GÖTZ, C. R. MASSON u. L. M. CASTELLITZ, in „Amorphous Materials“, S. 317, herausgegeben von R. W. DOUGLAS und B. ELLIS, Wiley, London 1972.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. Februar 1975.

Anshr. d. Verf.: Dr. J. GÖTZ, Laborat. f. Silikatiforschung d. Tschechoslowakischen Akademie d. Wiss. u. d. Chem. Hochschule Prag, ČSSR-16628 Praha 6-Dejvice, Suchbátarova 1905

Dr. D. HOEBBEL u. Prof. Dr. W. WIEKER, Zentralinst. f. Anorg. Chemie d. AdW der DDR, DDR-1199 Berlin-Adlershof, Rudower Chaussee 5